

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :

2 801 212

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

99 16268

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/42, A 61 K 7/02, 7/06

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22.12.99.

③③ Priorité : 19.11.99 FR 09914584.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 25.05.01 Bulletin 01/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : FORESTIER SERGE et CANDAU  
DIDIER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L OREAL.

⑤④ COMPOSITIONS FILTRANTES CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN COMPOSE NAPHTALENIQUE ET DE  
L'ACIDE BENZENE 1,4-DI(3-METHYLIDENE-10-CAMPHOSULFONIQUE).

⑤⑦ L'invention concerne des compositions cosmétiques à  
usage topique, en particulier pour la photoprotection de la  
peau et/ou des cheveux, caractérisées par le fait qu'elles  
comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable  
notamment de type huile-dans-eau, (a) au moins un compo-  
sé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet  
allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol et (b) au moins un sys-  
tème photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV con-  
tenant au moins l'acide benzène 1, 4-di (3-méthylidène-10-  
camphosulfonique), éventuellement sous forme partielle-  
ment ou totalement neutralisée.

L'invention concerne également leur application à la  
protection de la peau et des cheveux contre les effets du  
rayonnement ultraviolet.

FR 2 801 212 - A1



**COMPOSITIONS FILTRANTES CONTENANT L'ASSOCIATION D'UN COMPOSE  
NAPHTALENIQUE ET DE L'ACIDE BENZENE 1,4-DI(3-METHYLIDENE-10-  
CAMPHOSULFONIQUE)**

5 L'invention concerne des compositions cosmétiques à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable notamment de type huile-dans-eau, (a) au moins un composé naphtalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol et (b) au moins un système photoprotecteur  
10 capable de filtrer les rayons UV contenant au moins l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée.

15 L'invention concerne également leur application à la protection de la peau et des cheveux contre les effets du rayonnement ultraviolet.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de  
20 longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 nm et  
25 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou  
30 amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou  
35 UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée  
40 huileuse) qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché (le facteur de protection solaire (SPF) s'exprimant mathématiquement par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil  
45 érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV).

La Demanderesse a découvert, de façon inattendue et surprenante, que l'utilisation d'un  
50 composé naphtalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol dans une composition antisolare comprenant au moins, comme filtre UV, l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée, permettait d'augmenter de façon substantielle son niveau de protection vis à vis des effets induits par les radiations UV-A

55

Cette découverte est à la base de la présente invention.

Par système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV, on entend par tout système constitué d'un ou plusieurs composés organiques et/ou composés minéraux  
5 filtrant les radiations UV (UVA et/ou UV-B).

Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques ou dermatologiques, en particulier antisolaires, qui sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support  
10 cosmétiquement acceptable :

- (a) au moins un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol et
- (b) au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV contenant au moins l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement  
15 sous forme partiellement ou totalement neutralisée.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles compositions pour la fabrication de compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.  
20

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol dans la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique photoprotectrice comprenant au moins, comme filtre UV organique, l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partiellement ou totalement  
25 neutralisée, dans le but d'augmenter son niveau de protection vis à vis des effets induits par les radiations UV-A

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.  
30

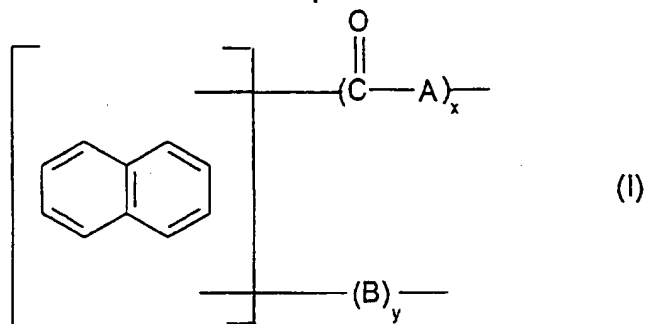
Les composés naphthaléniques conformes à l'invention ont une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol

Les énergies de niveau excité triplet peuvent être déterminées par les techniques de perturbation par l'oxygène ou de phosphorescence telles que décrites dans l'article de J. Gonzenbach, T. J. Hill, T.G Truscott « The Triplet Energy Levels in UVA and UVB Sunscreens », J. Photochem. Photobiol. B : Biol, vol 16, pages 337-379 (1992). La technique de perturbation par l'oxygène consiste à mesurer le spectre d'absorption UV  
40 d'un composé lorsque celui-ci est placé dans un environnement sous forte pression d'oxygène : ie 2000 psi. Sous ces conditions, les règles de sélection du spin sont perturbées et l'exposition du composé aux UV conduit au niveau excité triplet le plus bas par excitation directe de l'état fondamental. La longueur d'onde  $\lambda$  (en  $\mu\text{m}$ ) à laquelle la transition s'effectue est utilisée pour calculer l'énergie du niveau triplet en kcal/mol par la  
45 formule  $E = 28,635/\lambda$  qui est dérivée de l'équation  $E = h\nu$  où E est l'énergie, h la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde électromagnétique.

La technique de phosphorescence se base sur le fait que de nombreux composés émettent une phosphorescence lors de la désactivation de leur niveau excité triplet. En mesurant la longueur d'onde à laquelle la phosphorescence intervient les énergies de  
50 niveau excité triplet peuvent être calculées comme précédemment. Les énergies de niveau excité triplet peuvent être déterminées en mesurant les spectres de phosphorescence d'échantillons avec un spectrophotomètre équipé d'un accessoire de phosphorescence. De tels niveaux excités triplets ont été largement reportés par

exemple dans l'article de A. J. Gordon, R. A. Ford, « The Chemist Companion », John Wiley & Sons, pages 351-355 (1992).

- Les composés naphthaléniques conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les composés comprenant au moins un motif répétant à la structure suivante :



dans laquelle :

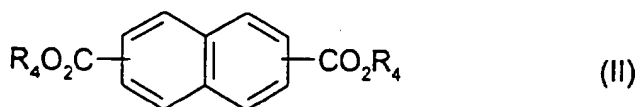
- A, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupe  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un cation M  
 x est un nombre de 1 à 8 ;  
 y est un nombre de 0 à 7 avec  $x + y \leq 8$  ;  
 B, identiques ou différents, désignent hydrogène,  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un groupe  $-(C=O)R_1$  ;  
 $R_1, R_2, R_3$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un alkyle en  $C_1-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un alcényle en  $C_2-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tels que O, S, N) et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un groupement aryle, aralkyle ou alkylaryle en  $C_6-C_{30}$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un hétérocycle en  $C_3-C_{12}$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un halogène (tel que fluor, brome ou chlore) ; un groupe nitrile ; un groupe amino ; un groupe nitro ; un groupe cyano ; un groupe  $SO_3H$  ou  $SO_3M$  ; un groupement comportant au moins un atome de silicium ;  
 M représente un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium ou un reste d'amine ou d'alcanolamine quaternisée.

- Parmi les composés de formule (I) connus dans l'art antérieur et utilisables conformément à l'invention, on peut citer :

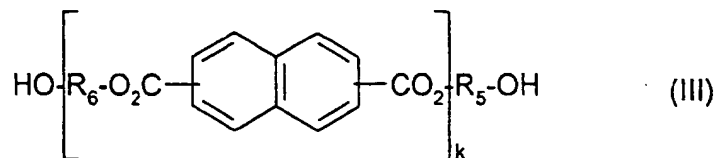
- (1) les naphtalaldéhydes tels que :
  - le 1-naphtalaldéhyde, (disponible chez ALDRICH)
  - le 2-naphtalaldéhyde, (disponible chez ALDRICH)
- (2) les naphtones telles que :
  - le 1-acétonaphtone (disponible chez ALDRICH)
  - le 2-acétonaphtone (disponible chez ALDRICH)
- (3) les acides naphtalène mono- ou polycarboxyliques et leurs sels tels que :
  - l'acide 1-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH-catalogue 1999-2000) ;
  - l'acide 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
  - l'acide 1-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
  - l'acide 2-hydroxy 1-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
  - l'acide 3-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;

- l'acide 6-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
- l'acide 1,4-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
- l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH) ;
- l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH)
- 5 - l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,3-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,2-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,5-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,6-naphtalène dicarboxylique
- 10 - l'acide 1,7-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 2,7-naphtalène dicarboxylique
- le sel de potassium de l'acide 4-sulfo 1,8-naphtalène dicarboxylique
- l'acide 1,2,3-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,3-naphtalène tricarboxylique
- 15 - l'acide 1,2,4-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,6-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,7-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,2,8-naphtalène tricarboxylique
- 20 - l'acide 1,3,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,3,7-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,3,8-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,4,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,4,6-2-naphtalène tricarboxylique
- 25 - l'acide 2,3,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 2,3,6-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique (disponible chez ALDRICH)
- l'acide 1,2,3,4-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 1,2,5,8-naphtalène tétracarboxylique
- 30 - l'acide 1,3,6,8-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 2,3,6,7-naphtalène tétracarboxylique
  
- (4) les mono- ou polyesters d'acide naphtalène mono- ou polycarboxylique tels que :
  - 35 - le diméthylester de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique
  - le diméthylester de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique
  - le méthylester de l'acide 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH).
  
- (5) les mono- ou polyamides d'acide naphtalène mono- ou polycarboxylique tels que le
  - 40 diamide de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique.
  
- On utilisera plus préférentiellement les diesters et polyesters d'acide naphtalène dicarboxylique d'alcool, de diol ou de polyglycol de faibles poids moléculaires tels que décrits et préparés dans le brevet US 5,993,789 (faisant partie intégrante du contenu de
  - 45 la demande de brevet) et choisis des diesters ou des polyesters d'acide naphtalène dicarboxylique choisis parmi

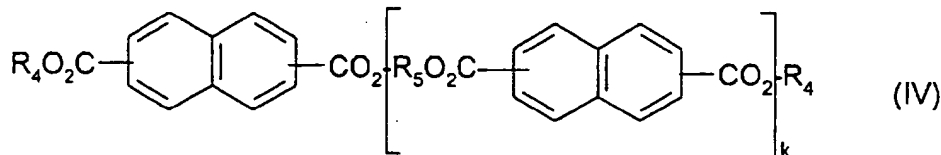
(i) les diesters de formule (II) suivante :



(ii) les diesters ou les polyesters de formule (III) suivante :



(iii) les diesters ou les polyesters bloqués par un alcool de formule (IV) suivante :



5

(iv) leurs mélanges ;

dans lesquelles :

- les radicaux  $\text{R}_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ , linéaire ou ramifié ;
- les radicaux  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$ , identiques ou différents, désignent un radical alkylène, linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ;
- $k$  et  $l$  sont des nombres de 1 à 100., de préférence de 1 à 10 et plus préférentiellement de 2 à 7.

15

Parmi ces diesters et polyesters d'acide naphthalène dicarboxylique de formule (II), (III), ou (IV), on utilisera de préférence les diesters et les polyesters de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique et plus particulièrement les polyesters répondant à la formule (IV) résultant de la réaction de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique et du tripropylèneglycol et bloqués par le 2-butyloctanol ainsi que les polyesters répondant à la formule (IV) résultant de la réaction de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique, du tripropylèneglycol et du diéthylèneglycol et bloqués par le 2-éthylhexanol .

20

Parmi les diesters et polyesters d'acide naphthalène dicarboxylique de formule (II), (III), ou (IV) disponibles sur le marché, on citera en particulier les produits vendus sous la dénomination commerciale HALLBRITE TQ par la société C.P. HALL et notamment le 2,6-diéthylhexyle naphtalate.

25

Les composés naphthaléniques conformes à l'invention sont généralement présents dans les compositions selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,1 et 20 % en poids environ, et de préférence entre 0,5 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

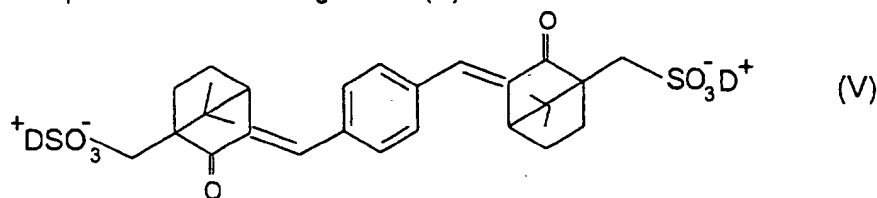
30

L'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses différents sels, décrits notamment dans les demandes de brevets FR-A-2528420 et FR-A-2639347, sont des filtres déjà connus en soi (filtres dits à large bande) capables en effet d'absorber les rayons ultraviolets de longueur d'ondes comprises entre 280 et 400 nm, avec des maxima d'absorption compris entre 320 et 400 nm, en particulier aux alentours de 345 nm.

35

40

Ces filtres répondent à la formule générale (V) suivante :



dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou encore un radical  $\text{NH}(\text{R}_7)_3^+$  dans lequel les radicaux  $\text{R}_7$ , qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou encore un groupement  $\text{M}^{n+}/n$ ,  $\text{M}^{n+}$  désignant un cation métallique polyvalent dans lequel  $n$  est égal à 2 ou 3 ou 4,  $\text{M}^{n+}$  désignant de préférence un cation métallique choisi parmi  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ .

L'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ou l'un de ses différents sels est généralement présent dans les compositions filtrantes selon l'invention à une concentration totale allant de 0,1 à 20 % en poids environ, et de préférence de 0,5 à 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

Les compositions cosmétiques antisolaires selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres organiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP 933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés bis-benzozolyle tels que décrits dans les brevets EP-A-0669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665.

Comme exemples de filtres solaires complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer :

l'acide p-aminobenzoïque,  
 le p-aminobenzoate oxyéthyléné (25mol),  
 le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,  
 le p-aminobenzoate d'éthyle N-oxypropyléné  
 le p-aminobenzoate de glycérol,  
 le salicylate d'homomenthyle,  
 le salicylate de 2-éthylhexyle,  
 le salicylate de triéthanolamine,  
 le salicylate de 4-isopropylbenzyle,  
 le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,  
 le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,  
 le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle,  
 le diisopropyl cinnamate de méthyle,  
 le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle,  
 le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine,  
 l'antranilate de menthyle,  
 le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
 l'éthyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
 l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels,  
 le 3-(4'-triméthylammonium)-benzylidén-boran-2-on-méthylsulfate,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone,

- le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,  
 le 2,4-dihydroxybenzophénone,  
 le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,  
 le 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone,  
 5 le 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,  
 le 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,  
 l'acide  $\alpha$ -(2-oxoborn-3-ylidène)-tolyl-4-sulfonique et ses sels solubles,  
 le 3-(4'-sulfo)benzylidène-bornan-2-one et ses sels solubles,  
 le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre,  
 10 le 3-benzylidène-d,l-camphre,  
 l'acide urocannique,  
 la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,  
 la 2-[p-(tertiobutylamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-  
 triazine,  
 15 la 2,4-bis [[4-(2-éthyl-hexyloxy)]-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ;  
 le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl] benzyl]-acrylamide,  
 l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylen-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels solubles  
 les polyorganosiloxanes à fonction benzalmonate  
 les polyorganosiloxanes à fonction benzotriazole tels que le Drométrizole Trisiloxane.

20

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

25

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

35

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

40

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les polyoléfines, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

50

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses,

55



en particulier, le niveau de protection vis à vis des effets induits par les radiations UV-A attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 5 Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

- 10 Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

- 15 Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

- 20 La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

- 25 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

- 30 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, 35 une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

- 40 Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

- 45 A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 50 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

Un exemple concret, mais nullement limitatif, illustrant l'invention, va maintenant être donné.

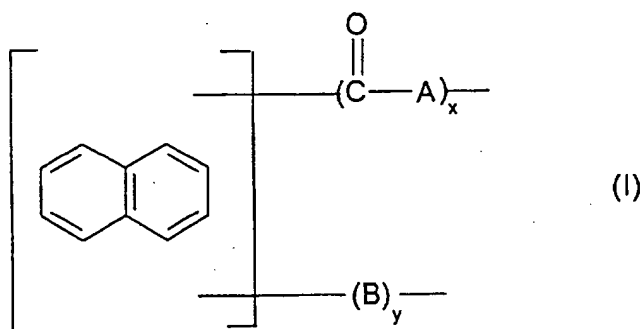
COMPOSITION	% en poids
Mélange mono /distearate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
Alcool stearylque (LANETTE 18 - HENKEL)	1
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2.5
Poly diméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	20
Triethanolamine	0.5
2,4-Bis-[[4-tris(triméthylsiloxo-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-méthoxyphenyl)-1,3,5-triazine	2.5
Glycérine	5
Phosphate d'alcool hexadecylique, sel de potassium (AMPHISOL K - HOFFMAN LAROCHE)	1
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.3
Hydroxypropyl methyl cellulose (METHOCEL F4M -DOW CHEMICAL)	0.1
Butyl methoxydibenzoyl methane (Parsol 1789 ; GIVAUDAN)	2
2,6-diéthylhexyle naphtalate vendu sous la dénomination HALLBRITE TQ par la société CP HALL)	4
Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) ,Mexoryl SX	1.5
Triethanolamine	qs pH 7
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée	100

5

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la  
 5 peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support  
 cosmétiquement acceptable notamment de type huile-dans-eau, (a) au moins un  
 composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à  
 61 kcal/mol et (b) au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV  
 10 contenant au moins l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique),  
 éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée.

2. Composition selon la revendication 1, où le ou les composés naphthaléniques sont  
 choisis parmi les composés comprenant au moins un motif répondant à la structure  
 suivante :



15

dans laquelle :

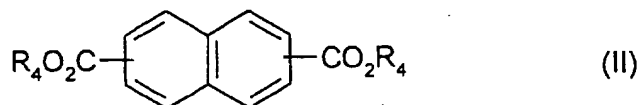
- A, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupe  $OR_1$  ; un groupe  
 $NR_2R_3$  ou un cation M  
 20 x est un nombre de 1 à 8 ;  
 y est un nombre de 0 à 7 avec  $x+y \leq 8$  ;  
 B, identiques ou différents, désignent hydrogène,  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un groupe  
 $-(C=O)R_1$  ;  
 $R_1, R_2, R_3$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un alkyle en  $C_1-C_{30}$ , linéaire ou  
 25 ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs  
 hétéroatomes et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents  
 d'hydrogène ; un alcényle en  $C_2-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique,  
 éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tels que O, S, N) et  
 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un  
 30 groupement aryle, aralkyle ou alkylaryle en  $C_6-C_{30}$ , éventuellement substitué par un ou  
 plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un hétérocycle en  $C_3-C_{12}$ ,  
 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un  
 halogène (tel que fluor, brome ou chlore) ; un groupe nitrile ; un groupe amino ; un  
 groupe nitro ; un groupe cyano ; un groupe  $SO_3H$  ou  $SO_3M$  ; un groupement comportant  
 35 au moins un atome de silicium ;  
 M représente un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium  
 ou un reste d'amine ou d'alcanolamine quaternisée.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, où le ou les dérivés d'acide naphthalène  
 40 mono- ou poly-carboxylique sont choisis dans le groupe constitué par :  
 (1) les naphthaldéhydes ;  
 (2) les naphtones  
 (3) les acides naphthalène mono- ou polycarboxyliques et leurs sels ;  
 (4) les mono- ou polyesters d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique et leurs sels ;

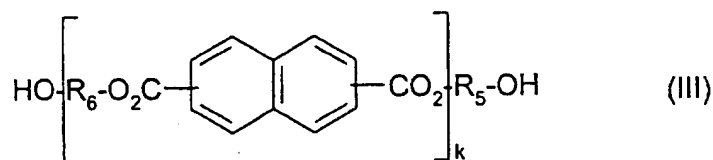
(5) les mono- ou polyamides d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique et leurs sels.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où le ou les composés naphthaléniques sont des diesters ou des polyesters d'acide naphthalène dicarboxylique choisis parmi :

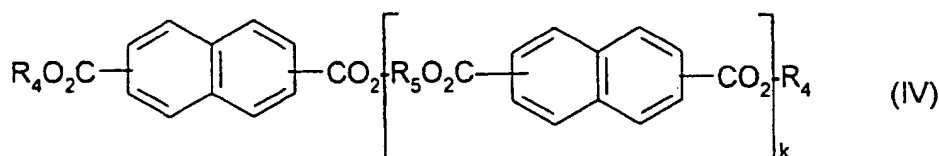
(i) les diesters de formule (II) suivante :



(ii) les diesters ou les polyesters de formule (III) suivante :



(iii) les diesters ou les polyesters bloqués par un reste d'alcool de formule (IV) suivante :



(iv) leurs mélanges ;  
dans lesquelles :

- les radicaux  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{22}$ , linéaire ou ramifié ;
- les radicaux  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, désignent un radical alkylène, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_6$  ;
- $k$  et  $l$  sont des nombres de 1 à 100.

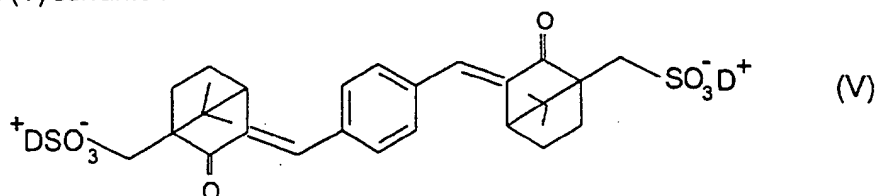
5. Composition selon la revendication 4, où le ou les composés naphthaléniques de formule (II), (III) ou (IV) sont des diesters ou des polyesters d'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique.

6. Composition selon la revendication 5 où le composé naphthalénique de formule (II), est le 2,6-diéthylhexyle naphtalate.

7. Composition selon la revendication 5, où le ou les composés naphthaléniques de formule (IV) sont choisis parmi les polyesters de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique et du tripropylèneglycol bloqués par le 2-butyloctanol ou les polyesters de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique, du tripropylèneglycol et du diéthylèneglycol bloqués par le 2-éthylhexanol.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où le ou les composés naphthaléniques sont présents dans les compositions selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,1 et 20 % en poids environ, et de préférence entre 0,5 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels répond à la formule (V) suivante :



5 dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou encore un radical  $\text{NH}(\text{R}_4)_3^+$  dans lequel les radicaux  $\text{R}_4$ , qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ou encore un groupement  $\text{M}^{n+}/n$ ,  $\text{M}^{n+}$  désignant un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4,  $\text{M}^{n+}$  désignant de préférence un cation métallique choisi parmi  
10  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ .

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), ou l'un de ses sels est généralement présent à une concentration totale comprise entre 0,1 et 20 % en poids  
15 environ par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon la revendication 10, où la concentration est comprise entre 0,5 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition

20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que ledit support cosmétiquement acceptable se présente sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau.

25 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un ou plusieurs filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou UV-B.

30 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que lesdits filtres organiques complémentaires sont choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères filtres et silicones.

35 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, à titre d'agents photoprotecteurs UV complémentaires, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

40 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

45 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants,

les émoullients, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants.

- 5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition  
antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique,  
d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un  
lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un  
10 bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion,  
15 d'une suspension ou d'une dispersion.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel,  
20 d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.
22. Utilisation de la composition définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.
- 25 23. Utilisation d'un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61kcal/mol tel que défini dans les revendications 1 à 8 dans la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique photoprotectrice comprenant au moins, comme filtre UV organique, moins l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partiellement ou  
30 totalement neutralisée, dans le but d'augmenter son niveau de protection vis à vis des effets induits par les radiations UV-A.



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2801212

N° d'enregistrement  
national

FA 581152  
FR 9916268

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,Y	US 4 585 597 A (LANG GERARD ET AL) 29 avril 1986 (1986-04-29) * revendications 1,5,9 *	1	A61K7/42 A61K7/02 A61K7/06
Y	DE 843 285 C (CIBA) * revendication 1 *	1	
A	US 5 762 912 A (ETEVE MARTINE) 9 juin 1998 (1998-06-09) * revendications 1,5 *	1,9	
A	FR 2 735 686 A (OREAL) 27 décembre 1996 (1996-12-27) * revendications 1,3 *	1,9	
A	US 5 833 960 A (MAURER PETER ET AL) 10 novembre 1998 (1998-11-10) * page 8, ligne 15 - ligne 25; revendications 1,11,18 *	1,9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 444 (C-545), 22 novembre 1988 (1988-11-22) & JP 63 168451 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 12 juillet 1988 (1988-07-12) * abrégé *	1	<div>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</div> <div>A61K A61P</div>
A	US 4 588 839 A (LANG GERARD ET AL) 13 mai 1986 (1986-05-13) * revendications 1,11 *	1,9	A
D,A	US 5 064 641 A (LANG GERARD ET AL) 12 novembre 1991 (1991-11-12) * revendications 1,5,11 *	1,9	
-/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 juillet 2000		Voyfazoglou, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antériorité technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>			

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2801212

N° d'enregistrement  
nationalFA 581152  
FR 9916268

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 118 (C-1172), 25 février 1994 (1994-02-25) & JP 05 310530 A (TOYOCO CO LTD), 22 novembre 1993 (1993-11-22) * abrégé *	1	
D, P, X	US 5 993 789 A (MARINELLI PETER J ET AL) 30 novembre 1999 (1999-11-30) * colonne 1, ligne 28 - ligne 33; revendication 1 *	1-5,9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 juillet 2000		Voyiazoglou, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

4

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)